

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

J6 2121707

JUN 1987

<p>87-193893/28 A17 E12 MITC 22.11.85 MITSUI PETROCHEM IND KK *J6 2121-707-A 22.11.85-JP-261568 (03.06.87) C08f-04/64 C08f-210 Prepn. of random copolymer of alpha-olefin - which has improved mechanical properties, transparency and narrower mol. wt. distribution C87-080790</p>	<p>A(2-A6, 2-A7A, 4-G6A) E(5-B3, 5-L1, 5-M, 5-N)</p>
<p>Polymn. of ethylene and 3 or above C α-olefins is by using catalysts comprised of (a) transition metal cpds. contg. ligands having (i) lower alkyl units and (ii) at least 2 gps. from (substd.) indenyl or a partially hydrogenated gp. thereof, with said gp. (ii) being bonded to the alkyl (i); and (b) aluminooxane.</p> <p><u>ADVANTAGE/USE</u> The obtd. copolymer has an α-olefin content of 30-99 mol. %, improved mechanical properties, and transparency and a narrower mol. wt. distribution. The copolymer is useful for moulding films or sheets having reduced adhesive properties and good tensile strength</p> <p><u>CATALYST COMPONENTS</u> (i) is of e.g. Ti, Zr or Hf, and is e.g. ethylene</p>	<p>bis(indenyl)dimethyl zirconium, ethylene bis(indenyl)diphenyl-zirconium, ethylene bis(indenyl)ethyl-zirconium monochloride, ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-zirconium dibromide, ethylene bis(2,3-dimethyl-1-indenyl)-zirconium dichloride, ethylene bis(indenyl)titanium dichloride or ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) hafnium dichloride.</p> <p>The aluminooxane is e.g.</p> $R_2Al \leftarrow OAl \xrightarrow[m]{R} OAlR_2 \quad \text{or} \quad \left[\begin{array}{c} \leftarrow O \\ \\ R \end{array} Al \xrightarrow{m+2} \right]$ <p>R = hydrocarbon; and m = 2 or above.</p> <p><u>EXAMPLE</u> 70 g of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and 625 ml of toluene were charged in an autoclave purged with Ar gas, and cooled to 0°C. 625 ml of toluene contg. 1.25 mol. of trimethylaluminium, were added and agitated at 60°C for 96 hrs.. An aluminooxane J62121707-A+</p>

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

oxane having a mol. wt. of 1,570 was obtd.

20 l. of toluene, 10 kg (238 mol.) of propylene and 2.9 kg (104 mol.) of ethylene were charged in an autoclave at -15°C. 0.4 g (in terms of Al) of the aluminooxane and 0.4 mg of ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-zirconium dichloride were added at -15°C and agitated for 5 hrs., to give the copolymer.
(18ppW156BKPDwgNo0/0).

J62121707-A

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121707

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月3日

C 08 F 210/00
4/64

MFG

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 α -オレフィン系ランダム共重合体の製造法

⑯ 特 願 昭60-261568

⑰ 出 願 昭60(1985)11月22日

⑱ 発 明 者	筒 井 俊 之	大竹市御園1丁目3番6号
⑱ 発 明 者	豊 田 昭 徳	岩国市南岩国町2丁目103番21号
⑱ 発 明 者	柏 典 夫	岩国市室の木町1丁目2番9号
⑲ 出 願 人	三井石油化学工業株式 会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 小田島 平吉	外2名

明 細 書

1 発明の名称

α -オレフィン系ランダム共重合体の製造法

2 特許請求の範囲

1. 炭素原子数が3以上の α -オレフィンとエチレンを、

(A) インデニル基、置換インデニル基およびその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低機アルキル基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とする周期表IV族の遷移金属化合物、および

(B) アルミノオキシン、

から形成される触媒の存在下に共重合させて、該 α -オレフィン成分の含有率が30ないし99モル%の共重合体を得ることを特徴とする α -オレフィン系ランダム共重合体の製造法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な α -オレフィン系ランダム共

重合体の製造法に関する。さらに詳細には、分子重分布および組成分布が狭く、透明性、表面非粘性、引張特性及びその他の性質に優れた α -オレフィン系ランダム共重合体、たとえば透明性、耐ブロッキング性などに優れた包装用フィルム、シート状物、その他の溶融成形物の形成に適した α -オレフィン系ランダム共重合体及び他のオレフィン系重合体などの熱可塑性樹脂に配合することによりヒートシール性、耐衝撃性、とくに低温における耐衝撃性の改善効果に優れた熱可塑性樹脂用改質剤の製造法に関する。

(従来の技術)

従来、軟質あるいは半硬質樹脂の成形応用分野においては塩化ビニル樹脂の使用が過半にあつたが、脱臭物焼却時における腐食性カスの発生、残留モノマーや可塑剤に対する安全性への懸念などの問題からオレフィン系の軟質あるいは半硬質樹脂への転換が望まれるようになってきた。従つて、 α -オレフィン系軟質共重合体は成形分野または

種々の樹脂用改質剤などの用途にその需要はますます拡大しつつある。

該 α -オレフィン系軟質共重合体としては二種以上の α -オレフィンの共重合体が一般に知られており、その製造方法としてはチタン化合物と有機アルミニウム化合物からなるチタン系触媒またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなるバナジウム系触媒の存在下に、二種またはそれ以上の α -オレフィンを共重合する方法が知られている。チタン系触媒で得られる α -オレフィン系軟質共重合体は一般にランダム共重合性に劣り、分子量分布及び組成分布が広く、かつ透明性、表面非粘着性及び力学物性が劣っている。また、バナジウム系触媒で得られる α -オレフィン系軟質共重合体は一般には、エチレン含有率が50モル%以上であり、それらはチタン系触媒で得られる共重合体にくらべてランダム性が向上し、分子量分布及び組成分布が狭くなりかつ透明性、表面非粘着性、力学物性はかなり改善されるが、

これらの性能が著しく要求される用途にはなお不十分であり、さらにこれらの性能の改善された α -オレフィン系軟質共重合体が要求されている。

最近、このような軟質あるいは半硬質樹脂の成形応用分野において利用されているオレフィン系樹脂としては、エチレン系共重合体、プロピレン系共重合体、1-ブテン系共重合体などのオレフィン系共重合体がある。これらのオレフィン系の軟質あるいは半硬質樹脂のうちで、1-ブテンを主成分とする1-ブテンとプロピレンからなる軟質の1-ブテン系ランダム共重合体に関しては、多数の提案がある。それらの中で米国特許第3,278,504号明細書、米国特許第3,332,921号明細書、米国特許第4,168,361号明細書、英国特許第1,018,341号明細書には、三塩化チタンや四塩化チタン系触媒を用いて製造した1-ブテン系ランダム共重合体が開示されている。しかし、これらの1-ブテン系ランダム共重合体に共通していることは、沸騰酢酸

メチル可溶分及びアセトン・ n -デカン混合溶媒（容積比1/1）可溶分などの低分子重合体成分の含有率が多く、また組成分布や分子量分布が広いので、これらの1-ブテン系ランダム共重合体から形成した成形体、特にフィルム、シートなどは表面粘着性が大きく、フロッキングが著しい。また、そのほとんどのものはランダム性が低く、透明性にも劣っており、商品価値の高い成形品を得ることができなかった。

前記米国特許第3,278,504号明細書には、1-ブテン含有率が30ないし70モル%のプロピレン・1-ブテン共重合体が提案されている。該1-ブテン系共重合体は四塩化チタンや三塩化チタンを用いて製造されることが記載されているが、このような触媒系で製造された共重合体は沸騰酢酸メチル可溶分の含有率が2重量%を超え、しかもアセトン・ n -デカン混合溶媒（容積比1/1）可溶分の含有率が多く、表面粘着性があり、透明性に劣る軟質樹脂である。

前記米国特許第3,332,921号明細書及び英国特許第1,084,953号明細書にも三塩化チタン触媒を用いて製造した1-ブテン含有率の異なる種々の1-ブテン系共重合体が提案されているが、これらの共重合体の中で1-ブテン含有率が60ないし99モル%の1-ブテン系共重合体は前記米国特許第3,278,504号明細書提案の1-ブテン系共重合体と同様の性質を有している。

また、前記英国特許第1,018,341号明細書によれば、三塩化チタンのような遷移金属ハライドとリン酸の誘導体を併用して1-ブテン含有率が25ないし90モル%の共重合体を得ている。この提案において具体的に開示された共重合体のうちで、1-ブテンの含有率が50ないし90モル%の1-ブテン系共重合体に関してみると、アセトン可溶分が1.5重量%以上のもののみが開示されている。本発明者等の検討によれば、これらの共重合体は沸騰酢酸メチル可溶分が2重

量%をこえてさらに多く、またアセトン・*n*-デカン混合溶媒(容量比1/1)可溶分の含有率も $5 \times [カ] - 1.2$ 重量%を超えて多く、該1-ブテン系共重合体からは表面粘着性が大きく、透明性に劣った成形体しか得ることができないことがわかった。

さらに、前記米国特許第4,168,361号明細書にはプロピレン含有率が40ないし90モル%の範囲にあるプロピレン・1-ブテン共重合体が開示されているが、これらの共重合体のうちで1-ブテン含有率が50ないし60モル%の共重合体に関しても前記同様に、本発明者等の検討によれば、アセト・*n*-デカン混合溶媒可溶分の含有率が多く、該1-ブテン系共重合体からは表面粘着性が大きく、透明性に劣った成形体しか得ることができない。

一方、三塩化チタン系触媒を用いて高温で重合を行い非晶質のランダム共重合体を得る方法が特開昭50-38787号公報に提案されている。

ポリプロピレン樹脂に該1-ブテン・プロピレンランダム共重合体を配合した樹脂組成物の成形品、たとえばフィルムは経時的に表面粘着性が増加し易いなどの欠点が存在し、表面非粘着性及び透明性などの性能が高度に要求される分野の用途におおむね充分であるとは言いがたかった。また、さらにこの提案による該1-ブテン・プロピレンランダム共重合体は低結晶性であり、剛性などの力学的物性に劣り、これらの力学的物性が高度に要求される分野の用途にもなお不充分であった。

一方、従来から知られているチタン系触媒又はバナジウム系触媒とは異なる新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物及びアルミノオキサンからなる触媒が特開昭58-19309号公報、特開昭59-952925号公報、特開昭60-35005号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35009号公報にそれぞれ提案されている。これらの先行技術文献には

この方法では本発明者等の検討によれば、酢酸メチル可溶分が多く、引張特性に関しても劣り、樹脂的用途に使用できない。

また、本出願人は、特開昭54-85293号公報において組成分布が狭く、沸騰酢酸メチル可溶分が少なく、表面粘着性の小さい1-ブテンを主成分とする1-ブテン・プロピレンランダム共重合体を提案した。しかしながら、この提案により提供される1-ブテン・プロピレン共重合体の低分子量成分の含有率、とくに沸騰酢酸メチル可溶分で表わされる低分子量共重合体の含有率及び該共重合体からなる成形品の表面粘着性は従来のものにくらべてかなり改善されることが明らかであるが、該1-ブテン系ランダム共重合体の分子量分布(M_w/M_n)は3.6であって十分に狭いわけではなく、共重合体中の低分子量共重合体成分、とくにアセトン・*n*-デカン混合溶媒(容量比1/1)可溶分で表わされる低分子量共重合体成分の含有率がなお多く、耐衝撃性の改善のために

2種以上の α -オレフィンの共重合体も開示されており、たとえば特開昭58-19309号公報の実施例7、特開昭60-35006号公報の実施例1~実施例3、特開昭60-35007号公報の実施例10及び実施例11にはそれぞれ α -オレフィン含有率が3~43モル%のエチレン・ α -オレフィン共重合体が開示されているが、これらのエチレン・ α -オレフィン共重合体はいずれも分子量分布及び組成分布が広がったり、あるいは透明性、表面非粘着性及び力学物性などを性能ならびに熱可塑性樹脂の改質剤としての性能が利用分野の用途によれば不十分な場合が多く、さらにこれらの性能の改善された α -オレフィン系軟質共重合体が強く要望されている。

また、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンを共重合させることによりプロピレン成分を含有する軟質低結晶性のプロピレン系共重合体に関しても本出願人は特開昭52-19153号公報、特開昭55-118909号公報、特開

特開昭62-121707(4)

昭55-118910号公報、特開昭53-79984号公報、特開昭53-104686号公報、特開昭54-85293号公報、特開昭60-38414号公報などに提案している。これらの軟質低結晶性プロピレン系共重合体は従来から知られている軟質低結晶性プロピレン系共重合体にくらべて沸騰酢酸メチル可溶分の含有率が減少し、表面非粘着性、ブロッキング性および透明性が改善されるが、これらの性能がさらに厳しく要求される分野の用途ではこれでも充分であるとはいえず、さらにこれらの方法で得られた共重合体はいずれも分子量分布が広く、力学物性の点に関してもその性能が厳しく要求される分野の用途には、さらに前記性能に優れた軟質低結晶性プロピレン系共重合体が強く要望されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、従来の α -オレフィン系ランダム共重合体は分子量分布及び組成分布が広く、低分子量重合体の含有率が多く、該 α -オレフィン

系ランダム共重合体から得た成形体が表面非粘着性、透明性、剛性などの力学的物性に劣っていることを認識し、従来の α -オレフィン系ランダム共重合体に比してこれらの物性の改善された α -オレフィン系ランダム共重合体を提供することを目的として開発研究を行ってきた。

その結果、本発明者らは、炭素原子数が3以上の α -オレフィン成分とエチレン成分からなる α -オレフィン系ランダム共重合体であって、かつ換記(A)ないし(1)で定義された特性値を具備した従来公知文献未記載の α -オレフィン系ランダム共重合体が存在できることを発見しかつその合成に成功した。

さらに、この新規 α -オレフィン系ランダム共重合体は、従来公知の α -オレフィン系ランダム共重合体にくらべて分子量分布及び組成分布が狭く、低分子量重合体成分、とくに沸騰酢酸メチルへの可溶分及びアセトン・ n -デカン混合溶媒(容積比1/1)への可溶分の両方で表わされる

低分子量重合体成分の含有率が少なく、該 α -オレフィン系ランダム共重合体から得た成形体は表面非粘着性、透明性、剛性などの力学的物性にとくに優れていることを発見した。

従って、本発明の目的は炭素原子数が3以上の α -オレフィン成分とエチレン成分からなる新規 α -オレフィン系ランダム共重合体の製造法を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、本発明方法以外の方法によって得られるオレフィン系重合体などの熱可塑性樹脂に配合することにより、ヒートシール性または耐衝撃性、とくに低温耐衝撃性の改善効果に優れた熱可塑性樹脂用改質剤の製造法を提供することにある。

本発明の上記目的ならびにさらに多くの他の目的ならびに利点は以下の記載により一層明らかになるであろう。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明によれば、炭素原子数が3以上の α -オ

レフィンとエチレンを、

(A) インデニル基、置換インデニル基およびその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキル基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とする周期表IVB族の遷移金属化合物、および

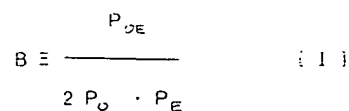
(B) アルミノオキサン、

から形成される触媒の存在下に共重合させて、該 α -オレフィン成分の含有率が30ないし99モル%の共重合体を得ることを特徴とする α -オレフィン系ランダム共重合体の製造法および該 α -オレフィン系ランダム共重合体からなる熱可塑性樹脂用改質剤の製造法が提供される。

上記製造法によって、炭素原子数が3以上の α -オレフィンとエチレンからなる α -オレフィン系ランダム共重合体であって、

(A) その組成が、炭素原子数が3以上の α -オレフィン成分が30ないし99モル%及びエチレン成分が1ないし70モル%の範囲にあり、

- (B) デカリン中で135℃で測定した極限粘度
〔 η 〕が0.5ないし6dl/gの範囲にあり、
- (C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー
(GPC)で測定した分子量分布($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)
が3以下の範囲にあり、
- (D) 示差走査熱量計によって測定した融点
〔T_m〕が30ないし140℃の範囲にあり、
- (E) X線回折法によって測定した結晶化度が0.5
ないし60%の範囲にあり、
- (F) 沸騰酢酸メチルへの可溶分量〔W:重量%〕
が1重量%以下の範囲にあり、
- (G) 10℃におけるアセトン・n-デカン混合
溶媒(容量比1/1)への可溶分量〔W:重量%〕
が4×〔 η 〕^{-1.2}重量%以下の範囲にあり、
- (H) 共重合体の¹³C-NMRスペクトルにお
いて共重合体主鎖中の隣接した2個の三級炭素原
子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ 及び $\beta\gamma$ のシグ
ナルが観測されず、
- (I) 一般式〔I〕



〔式中、 P_O は共重合体中の α -オレフィン成分
の含有モル分率を示し、 P_E はエチレン成分の
含有モル分率を示し、 P_{OE} は全dyad連鎖の α -
オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す〕
で表わされるB値が、一般式〔II〕

$$1.00 \leq B \leq 2 \quad [II]$$

の範囲にある、

ことを特徴とする α -オレフィン系ランダム共重
合体及び該 α -オレフィン系ランダム共重合体か
らなる熱可塑性樹脂用改質剤が得られる。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム
共重合体(本発明の α -オレフィン系ランダム
共重合体ということもある)において、該共重合
体の組成(A)は、エチレン成分が1ないし70
モル%、好ましくは1ないし65モル%の範囲に
あり、 α -オレフィン成分の含有率が30ないし

99モル%、好ましくは35ないし99モル%の
範囲にある。なお、該共重合体がプロピレンとエ
チレンとの共重合体である場合にはエチレンの含
有率が10ないし70モル%、好ましくは20な
いし65モル%の範囲にあり、1-ブテンとエチ
レンとの共重合体である場合にはエチレンの含有
率が1ないし50モル%、好ましくは1ないし4
0モルの範囲にある。該共重合体中の α -オレフ
イン成分の含有率が30モル%より小さくなりか
つエチレン成分の含有率が70モル%より大きくな
ると、該共重合体の透明性が低下するようにな
る。また α -オレフィン成分の含有率が99モル
%より大きくなりかつエチレン成分の含有率が1
モル%より小さくなると、透明性および耐衝撃性
が低下するよりようにより、軟質共重合体の特徴
がなくなり、また該 α -オレフィン成分が1-ブ
テン成分である場合には該共重合体のⅡ型結晶か
らⅠ型結晶への転移が遅くなり、成形品の物性の
経時変化が大きくなると共に透明性も劣るよう

なる。ここで、 α -オレフィン成分単位は、炭素
原子数が3~20の α -オレフィン、好ましくは
3~18の α -オレフィン、特に好ましくは3~
12の α -オレフィンであり、これらの1種また
は2種以上の混合成分であっても差しつかえない。
このような α -オレフィン成分単位として具体的
には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、
1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-
ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-テト
ラデセン、1-オクタデセンなどを例示すること
ができる。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム
共重合体において、135℃のデカリン中で測定
した極限粘度〔 η 〕(B)は、0.5ないし6dl/g、
好ましくは1ないし5dl/gの範囲にある。
この特性値は本発明の方法で得られる α -オレフ
イン系ランダム共重合体の分子量を示す尺度であ
り、他の特性値と一絡になつて、前述の述べた性
質をランダム共重合体に与えるのに役立っている。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めた分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)(C)は、3以下、好ましくは2.8以下、特に好ましくは2.5以下の範囲にある。従来から提案されている α -オレフィン系ランダム共重合体は $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値が3以上であるから、分子量分布は十分に狭いとは言えず、低分子量重合体成分が混在しており、そのため表面非粘着性に劣り、ブロッキングの原因になっている。本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体におけるこの特性値は、他の特性値と一緒に前記の優れた性質を共重合体に与えている。なお、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値の測定は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準じて次のように行った。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ(製)単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chrom-

atograph) カウントを測定し、分子量MとE V(E elution Volume)の相関図校正曲線を作成した。この時の濃度は0.02wt%とした。

(2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 \overline{M}_n 、重量平均分子量 \overline{M}_w を算出し $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値を求めた。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

[サンプル調製]

(イ) 試料を0.1wt%になるように θ -ジクロルベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取した。

(ロ) 試料の入っている三角フラスコに老化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをポリマー溶液に対して0.05wt%添加した。

(ハ) 三角フラスコを140℃に加熱し、約30分間攪拌し、溶解させた。

(ニ) その溶液をGPCにかけた。

[GPC測定条件]

次の条件で実施した。

(イ) 装置 Waters社製(150C-ALC/GPC)
(ロ) カラム 東洋ソーダ製(GMHタイプ)
(ハ) サンプル量 400 μ l
(ニ) 温度 140℃
(ホ) 流速 1ml/min

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体の示差走査型熱量計によって測定した融点[以下、DSC融点と略記することがある](D)は、30ないし140℃、好ましくは40ないし120℃の範囲にある。該DSC融点が存在することは、従来の非晶質の α -オレフィン系ランダム共重合体と区別される結晶性を有する共重合体であることを示す尺度であって、他の特性値と一緒に前記の優れた性質を共重合体に与えるのに役立つ。ここで、DSC融点は、試料約5mg(なお、1-ブテン系ランダム共重合体の場合は、成形後少なくとも20時間経過後のプレスシートを用いた)を測定試料ケースに入れ

10℃/minの昇温速度で20~200℃まで測定して得られる最大吸熱ピークの温度(T_m)である。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体のX線回折法によって測定した結晶化度(E)は、0.5ないし60%、好ましくは0.5ないし55%の範囲にある。この特性値は、本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体が引張特性に優れることを示す尺度であり、他の特性値と一緒に前記の優れた性質をランダム共重合体に与えるのに役立つ。なお、1-ブテン系ランダム共重合体の結晶化度は成形後少なくとも20時間経過後のプレスシートのX線回折測定により求めた。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体において、沸騰点 α -メチルへの可溶分[W; 重量%](F)は、該共重合体の重量に基づいて1重量%以下、好ましくは0.001~0.5重量%とくに好ましくは0.003~

0.2重量%の範囲にある。この特性値は本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体における低分子量重合体成分の含有率を示しかつ該共重合体の組成分布及び分子量分布の広狭を示す尺度であり、従来から提案されている α -オレフィン系ランダム共重合体は該沸騰酢酸メチル可溶分量が多く、表面非粘着性に劣り、ブロッキング性が大きい原因になっている。本発明の方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体におけるこの特性値は、他の特性値と一緒にって前述の優れた性質を共重合体に与えるのに役立つ。該沸騰酢酸メチル可溶分量は次の方法で測定した。すなわち、1mm×1mm×1mm程度の薄片試料を円筒ガラスフィルターに入れ、リフックス速度を1回/5分程度にしてソックスレー抽出器で7時間抽出し、抽出残分を真空乾燥器（真空度10mmHg以下）で恒量になるまで乾燥してその重量を求め、原試料との重量差から沸騰酢酸メチル可溶分量[W₁]は該沸騰酢酸メチル可溶

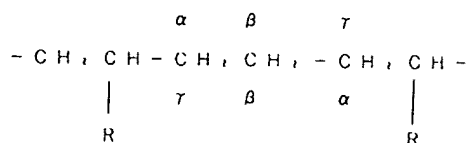
分量の原試料重量に対する百分率として求めた。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体において、10℃におけるアセトン・n-デカン混合溶媒（容積比1/1）への可溶分量[W₂重量%]（G）は、該共重合体の重量に基づいて、 $4 \times [\eta]^{-1.2}$ 重量%以下、好ましくは $0.05 \times [\eta]^{-1.2} \sim 3.5 \times [\eta]^{-1.2}$ 重量%、とくに好ましくは $0.1 \times [\eta]^{-1.2} \sim 3 \times [\eta]^{-1.2}$ の範囲にある（ここで、 $[\eta]$ は該共重合体の極限粘度の数値であって、ディメンジョンを除いた値を示す）。この特性値は、本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体における低分子量重合体成分の含有率を示しかつ該共重合体の組成分布及び分子量の広狭を示す尺度である。従来から知られている α -オレフィン系ランダム共重合体は該アセトン・n-デカン混合溶媒可溶分が多く、表面非粘着性に劣り、ブロッキング性が大きい原因になっている。本発明方法で得られる α -オレフィ

ン系ランダム共重合体におけるこの特性値は、他の特性値と一緒にって前述の優れた性質を共重合体に与えるのに役立つ。該混合溶媒中への共重合体の可溶分量は次の方法によって測定決定される。すなわち、攪拌羽根付150mlのフラスコに、1gの共重合体試料、0.05gの2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール、50mlのn-デカンを入れ、120℃の油浴上で溶解させる。溶解後30分間室温下で自然放冷し、次いで50mlのアセトンを30秒で添加し、10℃の水浴上で60分間冷却する。析出した共重合体と低分子量重合体成分の溶解した溶液をガラスフィルターで濾過分離し、溶液を10mmHgで150℃で恒量になるまで乾燥しその重量を測定し、前記混合溶媒中への共重合体の可溶分量を試料共重合体の重量に対する百分率として算出決定した。なお、前記測定法において攪拌は溶解時から濾過の前まで連続して行った。

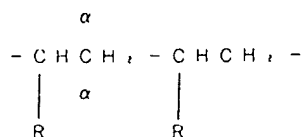
本発明の α -オレフィン系ランダム共重合体に

において、エチレン成分と α -オレフィン成分との配列状態（H）についてみると、該共重合体の¹³C-NMRスペクトルには共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されない。これをさらに具体的に説明する、エチレンと α -オレフィン（CH₂=CH-R；Rはアルキル基）との共重合体において、下記結合：



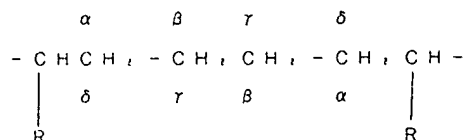
は、 α -オレフィンに由来する左側の3級炭素からみれば中央の3個のメチレン基は左側から α 、 β 、 γ の位置にあり、一方右側の3級炭素からみれば右側から α 、 β 、 γ の位置にある。それ故上記結合単位中には、 $\alpha\gamma$ および $\beta\beta$ のシグナルを与えるメチレン基はあるが、 $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルを与えるメチレン基はない。

一方、 α -オレフィン同士が頭対尾で結合した下記結合

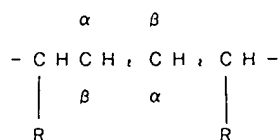


には、 $\alpha\alpha$ のシグナルを与えるメチレン基のみが存在し、 $\alpha\beta$ 及び $\beta\gamma$ のシグナルを与えるメチレン基はない。

他方、下記結合



および



オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す)で表わされるB値が、下記式(II)

$$1.00 \leq B \leq 2 \quad \cdots (II)$$

を満足する範囲にある。さらに、本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体のB値は、共重合体中のエチレン成分の含有モル分率(P_E)との関係において、好ましくは下記の如き関係にある。

共重合体のエチレン含量が50モル%以下の場合:

$$1.0 + 0.3 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E),$$

より好ましくは、一般式

$$1.0 + 0.4 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E)$$

とくに好ましくは、一般式

$$1.0 + 0.5 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E),$$

共重合体のエチレン含量が50モル%以上の場合:

$$1.3 + 0.3 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E,$$

より好ましくは、一般式

$$1.4 + 0.4 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E,$$

はそれぞれ $\beta\gamma$ -シグナルおよび $\alpha\beta$ のシグナルを与えるメチレン基を有する。

以上の説明から明らかなとおり、本発明方法により得られる α -オレフィン系ランダム共重合体はエチレンと α -オレフィンの結合方向が規則的であることがわかる。本発明の α -オレフィン系ランダム共重合体におけるこの特定は共重合体を構成するエチレン成分と α -オレフィン成分の配列状態を示すものであり、他の特性値と一緒にあって上記の如き得られた性質を共重合体に与えるのに役立っている。

本発明の α -オレフィン系共重合体は、下記式(I)

$$B \equiv \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad \cdots (I)$$

[式中、 P_E は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_O は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{OE} は全dyad連鎖の α -

とくに好ましくは、一般式

$$1.5 - 0.5 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E,$$

を満足する範囲にある。

本発明の方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体において、このB値からなる特性値は共重合体鎖中における各モノマー成分の分布状態を表わす指標であり、B値が大きい程ブロック的な連鎖が少なく、エチレン成分と α -オレフィン成分の分布が均一となり、ランダム性に導かれ、組成分布の狭い共重合体であることを示しており、他の特性値と一緒にあって、上記の如き得られた性質の共重合体の提供に役立っている。

B値は、G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977))、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))らの報告に基づいて算出した各成分含量 P_E 、 P_O および P_{OE} から算出した。 P_E 、 P_O および P_{OE} は該共重合体試料の ^{13}C -NMRスペクトル測定から求めた。すなわち、10mgの試料管

中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の¹³C-NMRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅7μsec、検出回数2000~5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから P_E 、 P_O 、 P_{OE} を求めた。

本発明方法で得られるα-オレフィン系ランダム共重合体は以上述べた(A)ないし(I)において特定される特性値を満足する。本発明方法で得られるさらに好ましいα-オレフィン系ランダム共重合体は上記(A)ないし(I)の特定値の他に次の(J)ないし(R)の少なくともいずれか1つの特性値をも満足する。

本発明方法で得られるα-オレフィン系ランダム共重合体において、JIS K6301の方法によって測定した破断点応力(J₁)は、3ない

し1000kg/cm²、好ましくは5ないし800kg/cm²の範囲にあり、JIS K6301の方法によって測定した破断点伸び(K₁)は、300%以上、好ましくは500ないし1500%の範囲にある。本発明において上記破断点応力(J₁)及び破断点伸び(K₁)の特性値は、JIS K6301の引張試験の方法に準じ測定した。すなわち、試料はJIS K6758によって成形した厚さ1mmのプレスシートから打ち抜いた内径18mm、外径22mmのリング状試験片を用い、25℃の雰囲気下で引張速度500mm/minで測定する。

また、本発明のα-オレフィン系ランダム共重合体において、JIS K6758によって成形した厚さ1mmのシートをJIS K6714によって測定したヘイズ(M)は、30%以下、好ましくは20%以下の範囲にある。

本発明の方法で得られるα-オレフィン系ランダム共重合体が、1-ブテン成分とエチレン成分

との共重合によって得られる1-ブテン系ランダム共重合体である場合には(J₁)、(K₁)および(N)ないし(Q)の特性値の少なくともいずれか1つを満足する。すなわち、JIS K7113の方法によって測定した降伏点応力(N)は1ないし200kg/cm²、好ましくは2ないし180kg/cm²の範囲にあり、JIS K7113の方法によって測定した破断点応力(J₁)は3ないし1000kg/cm²、好ましくは5ないし800kg/cm²の範囲にあり、JIS K7113の方法によって測定した破断点伸び(K₁)は300%以上、好ましくは350ないし1000%の範囲にある。

本発明において、上記降伏点応力(N)、破断点応力(J₁)及び破断点伸び(K₁)の特性値はJIS K7113の引張試験の方法に従って測定した。すなわち、試料JIS K6758によって成形した厚さ1mmのプレスシートから成形し9時間後に打ち抜いたJIS K7113の2

号形試験片を用い、25℃の雰囲気下で引張速度50mm/minで上記プレスシート成形20時間後に測定する。降伏点が明確に現れない場合には、20%の伸び応力を降伏点応力とした。

また本発明の方法で得られるα-オレフィン系ランダム共重合体が1-ブテンとエチレンとの共重合によって得られる1-ブテン系ランダム共重合体である場合には、該1-ブテン系ランダム共重合体のJIS K6745の方法によって測定したねじり剛性率(O)はたとえば5ないし3000kg/cm²、好ましくは10ないし2000kg/cm²の範囲にある。ねじり剛性率の測定方法としては、JIS K6758によって成形した厚さ1mmのプレスシートから成形9日後打ち抜いた縦64mm、横635mmの短冊状試験片を用い、プレスシート成形10日後、25℃の雰囲気下、50ないし60度のねじり角で加重後5秒ののちの値を測定した。

該1-ブテン系ランダム共重合体のJIS K

7113の方法によって測定したヤング率(P)はたとえば10ないし5000kg/cm²、好ましくは20ないし4000kg/cm²の範囲にある。また、該1-ブテン系ランダム共重合体のヤング率(P)は、エチレン成分の含有率bモル%との関係において好ましくは一般式

$$5000 \times 10^{-\frac{b}{20}} \leq K \leq 2000 \times 10^{-\frac{b}{20}}$$

によって表わされる。ヤング率の測定は、前記(J)、(K)及び(N)の測定と同様の引張試験の方法によって行った。

本発明の方法で得られるα-オレフィン系ランダム共重合体が1-ブテンとエチレンとの共重合によって得られる1-ブテン系ランダム共重合体である場合には、該1-ブテン系ランダム共重合体は、1-ブテンの単重合体にくらべて結晶転移が速やかに進行するので、物性の経時変化が小さいという特徴がある。これに対して、たとえば1-ブテンの単重合体には3種類の結晶型(I型、II型およびIII型)が存在し、温度や時間の変

化につれて相互の結晶転移を起こすことが知られており、とくに室温下では不安定なII型結晶形態から安定なI型結晶形態への転移が遅いために、実際の成形品への応用に際しては成形品の変形、物性経時変化等の種々の困難が伴うなどの欠点がある。

該α-オレフィン系ランダム共重合体のα-オレフィン成分の含有率の標準偏差値σ(Q)はたとえば0.4aモル%以下、好ましくは0.2aモル%以下である(式中、aは該α-オレフィン系ランダム共重合体中のエチレン成分の含有率モル%を示す)。該標準偏差値σは該α-オレフィン系ランダム共重合体のランダム性を示す尺度であって、前記特性値(A)ないし(P)に加えてさらに特性値(Q)を満足する共重合体はより優れた物性を示す。本発明のα-オレフィン系ランダム共重合体の標準偏差値σは、該共重合体の組成分布に基づいて次式によって算出決定した。なお、該共重合体の組成分布は、p-キシレン溶液

で抽出温度を0ないし130℃まで5℃毎の段階的に変化させる抽出型カラム分別法によって測定し、この際一定温度での抽出には共重合体試料10gに対してp-キシレン2lを用い、4時間の抽出を行った。

$$\sigma = \left[\int_0^{100} (\bar{x} - x)^2 f(x) dx \right]^{1/2}$$

ここで、 \bar{x} は共重合体のα-オレフィンの平均含有率(モル%)を示し、xはα-オレフィン含有率(モル%)、f(x)はα-オレフィン含有率x(モル%)を持つ成分の微分重量分率を示す。

本発明において、の方法で得られるα-オレフィン系ランダム共重合体がプロピレンとエチレンとの共重合によって得られるプロピレン系ランダム共重合体である場合には、該プロピレン系ランダム共重合体の「3個のプロピレン連続」でみたマイクロアイソタクティシティ(R)は0.8以上、好ましくは0.9以上である。該マイクロアイソタクティシティの値は、本発明プロピレン系ランダム共重合体の共重合体連続におけるプロピレン連続

の中で、立体構造の最小単位である「3個のプロピレン連続」(あいだにエチレン単位はいらない3個のプロピレン連続単位を意味する)の可能な組み合わせ数の総数のx(例えば3個のプロピレン連続単位の場合は1、4個のプロピレン連続単位の場合は2、5個のプロピレン連続単位の場合は3)に対して、上記「3個のプロピレン連続」がとり得る三種の配列、すなわちa・a配列(アイソタクティック配列)、a・r配列及びr・r配列の中でa・a配列をとっている該「3個のプロピレン連続」に数yの割合(y/x)を示す。

上述のように、本発明で3個のプロピレン連続でみたマイクロアイソタクティシティとは、それ自体公知の¹³C核磁気共鳴スペクトルの手法によって3個のプロピレン連続に注目し、該3個のプロピレン連続単位における3個のプロピレンがアイソタクティックに配列している分率を定めたものである。

この数値が0.8より小さいもの、例えばバネ

ジウム系触媒を用いて製造したものは通常0.5以下であるが、このような共重合体は軟化点が低くかつ引張強度が小さいので好ましくない。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体には、前述の諸物性を兼ねることがない限り、少量の他の α -オレフィン成分が共重合されているといふ。

本発明方法で得られる α -オレフィン系ランダム共重合体は、 α -オレフィン成分含有率の全領域において従来から知られている α -オレフィン・エチレン系ランダム共重合体にくらべて低分子重重合体成分の含有量が低く、透明性に優れ、表面非粘着性に優れ、剛性及びその他の力学的物性に優れているという特徴を有している。

新規な α -オレフィン系ランダム共重合体は所定量の炭素原子数が3以上の α -オレフィンとエチレンを、

(A) インデニル基、置換インデニル基およびその部分水素化物からなる群から選ばれた少なく

とも2個の基が低級アルキル基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とする周期表IVB族の遷移金属化合物、および

(B) アルミノオキサン、

から形成される触媒の存在下に共重合させることにより製造することができる。

周期表IVB族の遷移金属としてチタン、ジルコニウム及びハフニウムを挙げることができる。これらの中では、ジルコニウムが好ましい。

遷移金属がジルコニウムである本発明方法で使用するすることができる遷移金属化合物の例としてエチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジエチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)エチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノプロミド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウ

ムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジプロミド、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(2, 3-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4, 7-ジメ

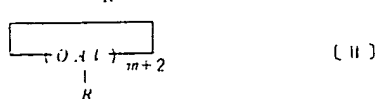
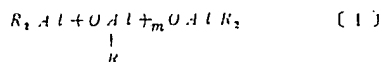
チル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、及びエチレンビス(1, 7-ジメトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを挙げることができる。

遷移金属がチタンである本発明で使用方法で使用する遷移金属化合物の例として、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド及びエチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)チタニウムジクロリドを挙げることができる。

遷移金属がハフニウムである本発明で使用方法で使用する遷移金属化合物の例として、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド及びエチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリドを挙げることができる。



本発明の方法において使用される触媒は前記分のアルミノオキサン (B) として具体的に、一般式 (I) 又は一般式 (II)



(式中、Rは炭化水素基を示し、mは2以上、好ましくは20以上、とくに好ましくは25以上の整数を示す)で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上の整数、好ましくは20以上の整数、とくに好ましくは25ないし100の整数である。該アルミノオキシンの製造法としてたとえば次の方法を例示することができる。

媒体として、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油成分を挙げることができる。これらの他に原料のオレフィン自体も炭化水素媒体として使用することができる。これらの炭化水素媒体の中では、芳香族系炭化水素が好ましい。

本発明の方法を液相重合法で実施する際の該遷移金属化合物の使用割合は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として通常は 10^{-4} ないし 10^{-1} グラム原子/l、好ましくは 10^{-5} ないし 10^{-2} グラム原子/lの範囲である。また、アルミノオキシンの使用割合は、重合反応系内のアルミニウム原子の濃度として、通常は 10^{-4} ないし 10^{-1} グラム原子/l、好ましくは 10^{-4} ないし 5×10^{-3} グラム原子/lの範囲となる量であり、また、重合反応系内の遷移金属原子に対するアル

(1) 該溶水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水を作用させる方法。

これらの方法のうちでは(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

本発明においては、上記のような触媒系を用いてα-オレフィンとエチレンの特定割合の共重合体を製造することにより、従来提案されたことのない性質を有する共重合体が得られることを見出したものである。

α-オレフィンとエチレンの共重合は液相、気相の何れにおいても行うことができるが特に、液相において行うのが好ましい。液相で行う場合は通常は、炭化水素媒体中で実施される。炭化水素

ミニウム原子の比は、通常20ないし100、好ましくは50ないし100の範囲である。

本発明の共重合は通常のチーグラ型触媒を用いるオレフィンの重合と同様に行うことができる。共重合の強度は、通常-80ないし50、好ましくは-60ないし30の範囲に選ぶのがよい。また、重合は常圧下、加圧下および減圧下のいずれでも行なうことができるが、加圧下で行うのが好ましい。通常は、常圧ないし30kg/cm²、好ましくは2ないし20kg/cm²程度の加圧下で行う。

重合反応系に供給される原料は、α-オレフィンとエチレンからなる混合物であることが好ましい。重合原料オレフィン中のα-オレフィンの含有率は通常は40ないし99.9モル%、好ましくは50ないし99.8モル%、エチレンの含有率は、通常0.1ないし60モル%、好ましくは0.2ないし50モル%の範囲である。共重合体の分子量の調節は、水素及び/又は重合温度、更には、触媒成分の使用割合によつて行うことができる。

本発明方法で得られるα-オレフィン系ラング

ムの共重合体は、べた付きがなく、既述の如く他の種々の特性を備えている点において従来提案のものとは異なっている。この α -オレフィン系ランダム共重合体は、押出成形、中空成形、射出成形、プレス成形、真空成形など任意の成形方法により、パイプ、フィルム、シート、中空容器、その他各種製品に成形でき、各種用途に供することができる。とくに透明性、耐ブロッキング性、ヒートシール性が良好であるところから、包装用フィルムとして好適である。前記性質により、金属等の保護フィルムとしても好適に使用できる。

成形に際し、各種安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、顔料、無機または有機の充填剤を配合することができる。これらの例として、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、トコフェロール類、アスコルビン酸、

ジラウリルチオジプロピオネート、リン酸系安定剤、脂肪族モノグリセライド、N, N-(ビス-2-ヒドロキシエチル)アルキルアミン、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、ステアリン酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、ハイドロタルサイト、タルク、クレイ、石こう、ガラス繊維、チタニア、炭酸カルシウム、カーボンブラック、石油樹脂、ポリブテン、ワックス、合成または天然ゴムなどであつてもよい。

本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体は種々の熱可塑性樹脂に、その改質剤、例えば耐衝撃性、とくに低温耐衝撃性、耐屈曲性、低温ヒートシール性を改善する改質剤として配合することができる。

本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体をポリエチレンなどのエチレンを主成分として含む他のエチレン系重合体に配合

することにより、該他のエチレン系重合体の成形品の耐衝撃性、低温耐衝撃性、耐屈曲性、低温ヒートシール性を改善することができるようになる。上記他のエチレン系重合体としては高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンとの共重合体であつてエチレンを主成分として含む本発明方法以外の方法によつて得られるエチレン系共重合体などを例示することができる。その135℃のデカリン中で測定した零延伸度(%)は通常は0.5ないし20dl/gの範囲にある。

該他のエチレン系重合体に本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体を配合する場合の配合割合は、該エチレン系重合体100重量部に対して通常1ないし100重量部、

好ましくは2ないし60重量部の範囲である。得られるエチレン系重合体組成物には、必要に応じて酸化防止剤、塩酸吸収剤、凝集防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、顔料、充填剤などの各種添加剤を配合することもできる。その配合割合は適宜である。該エチレン系重合体組成物は従来から知られている方法に従つて調製することができる。

また、本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体を前記他のエチレン系重合体以外の結晶性オレフィン系重合体に配合することにより、該結晶性オレフィン系重合体からなる成形物の耐衝撃性、とくに低温耐衝撃性を改善することができる。さらに、耐ブロッキング性、透明性、スリッパ性にバランスのとれたフィルムが得られる。該エチレン系重合体以外の結晶性オレフィン系重合体として具体的には、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、などの他に、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1

-ブテン・エチレン共重合体、1-ブテン・プロピレン共重合体などのように、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの α -オレフィン(α_1)とエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2ないし20の α -オレフィンであつて前記 α -オレフィン(α_1)とは異なる α -オレフィン(α_2)とからなる結晶性 α -オレフィン系共重合体などを例示することができる。該結晶性 α -オレフィン系重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度〔 η 〕は通常は0.5ないし1.0 dl/gの範囲であり、結晶化度が5%以上、好ましくは20%以上である。

該結晶性 α -オレフィン系重合体に本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体を配合する場合の配合割合は、該結晶性 α -オレフィン系重合体100重量部に対して通常は1ないし100重量部、好ましくは2ないし60

シトラコン酸ジメチル、イタコン酸ジメチルなどの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分をグラフト共重合した変性 α -オレフィン系ランダム共重合体を使用するのが好ましい。該不飽和カルボン酸またはその誘導体成分のグラフト割合は、該 α -オレフィン系ランダム共重合体100重量部に対して通常0.02ないし50重量部の範囲である。エンジニアリング樹脂として具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ヘキサメチレンアジパミド、オクタメチレンアジパミド、デカメチレンアジパミド、ドデカメチレンアジパミド、ポリカプロラクトン、などのポリアミド、ポリフェニレンオキシドなどのポリアリーレンオキシド、ポリアセタール、ABS、AES、ポリカーボネートなどを例示することができる。該 α -オレフィン系ランダム共重合体またはその変性物の配合割合は該エンジニアリング樹脂100重量部に対して通常0.2ないし20重量部の範囲である。該エンジニアリング樹脂組成物には必要に応じて酸

重合部の範囲である。該結晶性 α -オレフィン系重合体組成物には必要に応じて酸化防止剤、塩酸吸収剤、延焼防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐候安定剤、帯電防止剤、核剤、顔料、充填剤などの各種添加剤を配合することもできる。該結晶性 α -オレフィン系重合体組成物は従来から知られている方法に従つて調製することができる。

さらに、本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体は種々のエンジニアリング樹脂に配合することにより、該エンジニアリング樹脂の物性、たとえば耐衝撃性、とくに低温耐衝撃性、蠕動特性などを改善することができる。該エンジニアリング樹脂が極性を有するエンジニアリング樹脂である場合には、該エンジニアリング樹脂への親和性または分散性を良好にするために、本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体に、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸ジメチル、

化防止剤、塩酸吸収剤、延焼防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐候安定剤、帯電防止剤、核剤、顔料、充填剤などの各種添加剤を配合することができる。該エンジニアリング樹脂組成物も従来から知られている方法に従つて調製することができる。

本発明方法によつて得られる α -オレフィン系ランダム共重合体は種々のゴム状重合体に配合することにより該ゴム状重合体の物性、たとえば、耐薬品性、耐性などを改善することができる。該ゴム状重合体として具体的には、たとえばエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体などを例示することができる。該 α -オレフィン系ランダム共重合体の配合割合は前記ゴム状重合体100重量部に対して通常1~100重量部の範囲である。該ゴム状重合体組成物には必要に応じて充填剤、架橋剤、薬味助剤、顔料、安定剤などの各種

の充填剤を配合することができる。該ゴム状重合体組成物は従来から知られている方法に従って調製することができる。

〔実施例〕

次に本発明の α -オレフィン系ランダム共重合体の製造方法を実施例によつて具体的に説明する。

実施例1

(a) エチレン・ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

十分に窒素置換した400 mlのガラス製フラスコにテトラヒドロフラン100 mlを装入後、 -19.5°C まで冷却した。それに、四塩化ジルコニウム8.2 gを加え、室温まで徐々に昇温することにより懸濁状にした。引き続き、テトラヒドロフラン80 mlに溶解したビス(インデニル)エタンのリチウム塩(ref. J. Organometal. Chem., 232, 233 (1982)) 3.5 mmolを加え、 20°C で2時間攪拌した。その後、塩化水素ガスを数秒吹き込んだ後、直ちに減圧下にテトラヒドロフランと塩化水素ガスを除き固体を得た。その

固体を10%塩酸、水、メタノール及びジエチルエーテルで洗浄し、減圧下に乾燥した。4.9 gのエチレン・ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドが得られた。

(b) エチレン・ビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

1 lのステンレス製オートクレーブに上記で合成したエチレン・ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド4.5 g、酸化白金(III)300 mg及びジクロロメタン100 mlを装入後、水を導入し100 kg/cm²-ゲージとした。 20°C で1時間水素化反応を行つた。この反応混合物を1 lのジクロロメタン中に移した後、酸化白金(III)を分別し、ジクロロメタンを除去することによつて固体を得た。この固体を石油エーテルで洗浄した後、熱トルエンで再結晶することによりエチレン・ビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド2.9 gを得た。

(c) メチルアルミノオキサンの調製

十分にアルゴンで置換した2 lのガラス製フラスコに $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 70 gとトルエン625 mlを装入し、 0°C に冷却後、トルエン625 mlで希釈したトリメチルアルミニウム1.25 molを滴下した。滴下終了後、 60°C に昇温しその温度で96時間反応させた。反応後、伊適により固液分離を行い分離液をアルミノオキサン溶液として重合に用いた。一部分離液よりトルエンを除き分子重量測定用の試料とした。ベンゼン中での凝固点低下により求められた分子量は1570であり、該アルミノオキサンのn値は25であつた。

(d) 重合

十分に窒素置換した内容積100 lのステンレス製オートクレーブに精製トルエン20 l、プロピレン10 kg(238モル)及びエチレン2.9 kg(104モル)を -15°C で装入し、引き続きアルミニウム原子換算で0.4グラム原子に相当するメチルアルミノオキサン、ジルコニウム原子換算で0.4ミリグラム原子に相当するエチレン・ビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを装入し、 -15°C で5時間重合を行つた。少量のメタノールを添加することにより重合を停止し未反応のプロピレン及びエチレンをパージした。更に、少量の塩酸とメタノールを加えた温水により触媒残液を除去した後、重合液を大量のメタノール中に投入して重合体を析出させた。析出した重合体を更にメタノールで洗浄した後、 100°C で一昼夜減圧乾燥した。このようにして1230 gの共重合体が得られた。 $^{13}\text{C-NMR}$ により測定した共重合体のエチレン含有量は4.18モル%、 135°C のデカリン中で求めた増粘粘度(η)は2.80 dl/g、GPCより求めた $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は2.42、DSC融点は64 $^{\circ}\text{C}$ 、X線回折法によつて測定した結晶化度は0.9%、 $^{13}\text{C-NMR}$ より求めたB値は1.26であつた。また、沸騰酢酸メチル可溶分は0.04重量%、アセトン・n-デカン混合液可溶分は0.22重量%、破断点応力は10 kg/cm²、破断点伸びは1100%、JIS A硬度は45、ヘイズは9%、 $^{13}\text{C-NMR}$ で求めたマイクロアインテ

ル)ジルコニウムジクロリドを装入し、 -15°C で5時間重合を行つた。少量のメタノールを添加することにより重合を停止し未反応のプロピレン及びエチレンをパージした。更に、少量の塩酸とメタノールを加えた温水により触媒残液を除去した後、重合液を大量のメタノール中に投入して重合体を析出させた。析出した重合体を更にメタノールで洗浄した後、 100°C で一昼夜減圧乾燥した。このようにして1230 gの共重合体が得られた。 $^{13}\text{C-NMR}$ により測定した共重合体のエチレン含有量は4.18モル%、 135°C のデカリン中で求めた増粘粘度(η)は2.80 dl/g、GPCより求めた $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は2.42、DSC融点は64 $^{\circ}\text{C}$ 、X線回折法によつて測定した結晶化度は0.9%、 $^{13}\text{C-NMR}$ より求めたB値は1.26であつた。また、沸騰酢酸メチル可溶分は0.04重量%、アセトン・n-デカン混合液可溶分は0.22重量%、破断点応力は10 kg/cm²、破断点伸びは1100%、JIS A硬度は45、ヘイズは9%、 $^{13}\text{C-NMR}$ で求めたマイクロアインテ

クティンティは0.95であつた。得られた共重合体の $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ スペクトルには隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ のシグナルは観測されなかつた。

実施例2~8, 比較例2, 3

実施例1の重合において供給するモノマーの種類と割合、重合温度及び重合時間を変えた以外は実施例1と同様に重合を行つた。得られた共重合体の $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ スペクトルには隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ のシグナルは観測されなかつた。重合結果を表1に示す。

実施例9

実施例1と同様にして合成したエチレン・ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドをジルコニウム原子換算で0.45ミリグラム原子用い、重合時間を10時間とした以外は実施例1と同様に重合を行つた。得られた共重合体の $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ スペクトルには、隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ のシグナルは

観測されなかつた。

重合結果を表1に示す。

実施例10

実施例1と同様にして合成したエチレン・ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドをジルコニウム原子換算で0.45ミリグラム原子用い、重合時間を30時間とした以外は実施例1と同様に重合を行つた。得られた共重合体の $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ スペクトルには、隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ のシグナルは観測されなかつた。

比較例1

チタン触媒の調製

市販の無水塩化マグネシウム20g、安息香酸エチル4.5ml、メチルポリシロキサン3.0mlを窒素雰囲気中ステンレス製ボール(直径15mm)2.8kgを内蔵した内容積800mlのステンレス製ポットに装入し、衝撃加速度7Gで12時間粉砕接触させた。次に、得られた固体処理物10gを四塩化チタン100ml中に懸濁させ、80℃で2

時間反応させた。反応終了後、分別し、得られた固体部を充分にヘキサンで洗浄した。このようにして、チタン2.0重量%、安息香酸エチル6.5重量%含有するチタン触媒を得た。

重 合

充分に窒素置換した内容積1000lのステンレス製オートクレーブに精製デカン30lを仕込み、プロピレン-エチレンの混合ガス(プロピレン/エチレンのモル比75/25)を19kg/hrおよび水を80l/hrの流速で流通させ60℃に昇温後、トリエチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で25ミリグラム原子、 ρ -トルイル酸メチル85ミリモル、船記チタン触媒をチタン原子換算で0.5ミリグラム原子を装入して重合を開始し、15分間重合を行つた。その後の操作は、実施例1と同様に行つた。このようにして1450gの共重合体を得られた。結果を表1に示す。

比較例4

内容積20lのステンレス製オートクレーブに1-ブテン5kg(29モル)、エチレン40g

(1.4モル)および水2.3g(1.2モル)を室温で装入し、引き続きアルミニウム原子換算で20ミリグラム原子に相当するジエチルアルミニウムクロリド、チタン原子換算で10ミリグラム原子に相当する三塩化チタン(東邦チタニウム製、TAC-131)を装入し重合を開始した。重合は70℃で1時間行つた。その後の操作は実施例1と同様に行つた。このようにして750gの共重合体を得られた。結果を表1に示す。

表 1

	α -オレフィン (種類)	供給モノマー α -オレフィン*/エチレン (モル比)	重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	重合時間 (hr)	共重合体 収 量 (g)	エチレン 含 量 (モル%)	溶液粘度 [η] (dl/g)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
実施例 1	プロピレン	70/30	-15	5	1230	41.8	2.80	2.42
2	"	75/25	"	"	1150	36.9	2.51	2.35
3	"	80/20	-10	"	1070	31.3	2.27	2.40
4	"	85/15	"	"	980	25.0	2.18	2.29
5	1-ブテン	90/10	-20	15	610	18.2	2.32	2.31
6	"	95/5	"	20	660	9.5	2.15	2.20
7	"	98/2	"	"	590	3.9	1.98	2.18
8	"	80/20	-15	10	720	33.3	2.06	2.41
9	プロピレン	70/30	"	"	1100	40.2	2.76	2.45
10	1-ブテン	90/10	-20	30	640	20.2	2.24	2.36
比較例 1	プロピレン	75/25	60	0.25	1450	39.7	2.79	6.57
2	1-ブテン	99.8/0.2	-20	20	550	0.5	1.81	2.21
3	"	65/35	-10	6	680	59.4	2.52	2.39
4	"	98/2	70	1	750	7.8	2.65	6.95

表 1 (続)

	融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化度 (%)	B 値	ワシントン・ ナル可溶分 (重量%)	アセトン・n-デカン 可 溶 分 (重量%)	破断点応力 (kg/cm ²)	破断点伸び (%)	降伏点応力 (kg/cm ²)
実施例 1	64	0.9	1.26	0.04	0.22	10	1100	—
2	73	1.2	1.23	0.06	0.23	60	980	"
3	84	2.4	1.21	0.09	0.30	135	900	"
4	102	4.5	1.20	0.09	0.34	230	820	"
5	91	1.4	1.16	0.03	0.40	140	710	30
6	101	2.5	1.10	0.02	0.31	800	660	65
7	109	4.0	1.04	0.02	0.10	510	600	120
8	75	4	1.26	0.05	0.39	40	700	10
9	68	1.0	1.25	0.04	0.21	15	1050	—
10	90	1.2	1.19	0.03	0.42	120	750	25
比較例 1	118.70	3.1	0.79	0.59	1.79	10	1200	—
2	122	5.4	1.00	0.02	0.12	500	380	180
3	23	0.5	1.27	0.30	0.71	6	770	4
4	98	3.3	0.78	2.51	2.21	120	580	20

表 1 (続)

	ねじり剛性率 (kg/cm)	ヤング率 (kg/cm)	硬 度 JIS A	ヘイズ (%)	マイクロインタクティ ンティ	標準偏差 (モル%)
実施例 1	—	—	45	9	0.95	—
2	"	"	69	10	0.94	"
3	"	"	81	10	0.96	"
4	"	"	95	12	0.94	"
5	210	500	—	—	—	1.5
6	420	1100	"	"	"	0.5
7	870	1900	"	"	"	0.3
8	30	100	"	"	"	2.1
9	—	—	60	9	0.95	—
10	150	400	—	—	—	1.7
比較例 1	—	—	62	25	0.89	—
2	1250	2900	—	—	—	0.1
3	5	15	"	"	"	3.8
4	90	200	"	"	"	5.7

* α -オレフィン供給量
10 kg

(ただし比較例 1, 4 を除く)